

# COMBINATIONS OF ACTIVE SUBSTANCES FOR PREVENTING OR REGULATING THE NITRIFICATION OF AMMONIUM NITROGEN IN ARABLE GROUNDS AND SUBSTRATES.

**Publication number:** EP0634992 (A1)

**Publication date:** 1995-01-25

**Inventor(s):** MICHEL HANS-JUERGEN DR [DE]; LANG SIEGHARD DR [DE]; HARTBRICH HANS-JOACHIM [DE]; GRABARSE MARGIT DR [DE]; BOEHLAND HEINZ PROF DR [DE]; MOECKEL KLAUS PROF DR [DE]; THIEME HERRMANN DR [DE]

**Applicant(s):** PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]

**Classification:**

- international: **C05G3/08; C07D231/12; C05G3/00; C07D231/00; (IPC1-7): C05G3/08**

- European: C05G3/08

**Application number:** EP19930908796 19930401

**Priority number(s):** WO1993DE00305 19930401; DE19924211808 19920408

**Also published as:**

 EP0634992 (B1)  
 WO9321134 (A1)  
 AT142185 (T)  
 DK634992 (T3)  
 DE4211808 (A1)

more >>

Abstract not available for **EP 0634992 (A1)**

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

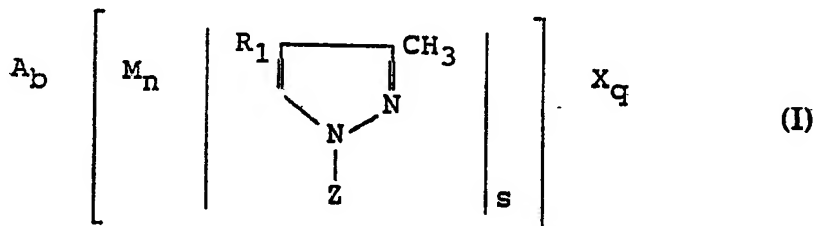


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :  C05G 3/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/21134 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Oktober 1993 (28.10.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE93/00305 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1993 (01.04.93)  (30) Prioritätsdaten: P 42 11 808.5                      8. April 1992 (08.04.92)                      DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STICK- STOFFWERKE AG WITTENBERG-PIESTERITZ [DE/DE]; Dessauer Straße 126, D-4602 Wittenberg-Pie- steritz (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MICHEL, Hans-Jürgen [DE/DE]; Ferdinand-Rhode-Str. 10, D-7010 Leipzig (DE). LANG, Sieghard [DE/DE]; Am Wachtelbach 1, D-7101 Cunnernsdorf (DE). HARTBRICH, Hans-Joa- chim [DE/DE]; Hagebuttenplatz 1, D-4050 Halle (DE). GRABARSE, Margit [DE/DE]; Trebsener Straße 58, D- 7241 Seelingstädt (DE). BÖHLAND, Heinz [DE/DE]; Windeberger Straße 105, D-5700 Mülhlhausen (DE). MÖCKEL, Klaus [DE/DE]; Thälmannstraße 10, D-5700 Mülhlhausen (DE). THIEME, Hermann [DE/DE]; Hei- deweg 3, D-4600 Wittenberg (DE).		(74) Anwalt: SCHWARZKOPF, Karl-Heinz; Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Dessauer Str. 126, D-4602 Wittenberg-Piesteritz (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COMBINATIONS OF ACTIVE SUBSTANCES FOR PREVENTING OR REGULATING THE NITRIFICA-  
TION OF AMMONIUM NITROGEN IN ARABLE GROUNDS AND SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFKOMBINATION ZUR HEMMUNG BZW. REGELUNG DER NITRIFIKATION VON  
AMMONIUMSTICKSTOFF IN KULTURBÖDEN UND SUBSTRATEN



(57) Abstract

The invention relates to combinations of active substances for preventing or regulating the nitrification of ammonium ni-  
trogen, arising especially from mineral and organic fertilisers, in arable grounds and substrates. It is the aim of the invention to  
develop active substance combinations which have an improved synergetic effect in preventing or regulating the nitrification of  
ammonium nitrogen and thus permit more effective use as against individual compounds or the prior art combinations. It has as-  
tonishingly been discovered that combinations of active substances consisting of at least one compound of the general formula (I)  
in which M, with n = 1 or more in the case of co-ordination compounds, is various mono and polyvalent metal ions, although in  
the case of metal salts of substituted pyrazoles, may be negated with n = 0; A, in the case of anion complexes and pyrazolates can  
represent the counter-ion, preferably ammonium, alkali and earth alkali and with anion complexes can also represent the 3-me-  
thyl pyrazolium cation, and in the case of metal salts may also be Fe and Al, and b = 0 to 4; X may be the same or different and  
include various mono and polyvalent inorganic or organic anions with q = 0 to 6; R<sub>1</sub> is hydrogen, methyl or halogen; and z is  
hydrogen, methyl or halogen; and Z is hydrogen, CONH<sub>2</sub>, CNHNH<sub>2</sub> or CSNH<sub>2</sub>; s has values of between 1 and 6; and di-  
cyan diamide, lead to a substantial improvement in preventing the nitrification process.

(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere aus mineralischen und organischen Düngemitteln stammend, in Kulturböden und Substraten. Ziel der Erfindung ist es, Wirkstoffkombinationen zu entwickeln, die eine verbesserte synergistische Wirkung hinsichtlich der Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff aufweisen und somit effektiveren Einsatz gegenüber Einzelverbindungen bzw. den bekannten Kombinationen gestatten. Überraschend wurde gefunden, daß Wirkstoffkombinationen, bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), wobei M mit  $n=1$  und größer im Falle von Koordinationsverbindungen für diverse ein- und mehrwertige Metallionen steht, im Falle von Metallsalzen der substituierten Pyrazole jedoch mit  $n=0$  zu negieren ist, A im Falle von Anionkomplexen und Pyrazolaten das Gegenion, vorzugsweise Ammonium, Alkali und Erdalkali, bei Anionenkomplexen auch das 3-Methylpyrazoliumkation sein kann, im Falle von Metallsalzen zusätzlich für Fe und Al stehen kann, und  $b=0$  bis 4 ist, X gleich oder verschieden sein kann und diverse ein- und mehrwertige anorganische bzw. organische Anionen mit  $q=0$  bis 6 verkörpert,  $R_1$  Wasserstoff, Methyl oder Halogen und Z Wasserstoff,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CNHNH}_2$  oder  $\text{CSNH}_2$  darstellt, s Werte zwischen 1 und 6 ausweist, und Dicyandiamid zu einer wesentlichen Verbesserung der Hemmung des Nitrifikationsprozesses führen.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Wirkstoffkombination zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff in Kulturböden und Substraten

Die Erfindung betrifft Wirkstoffkombinationen zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff, insbesondere aus mineralischen und organischen Düngemitteln stammend, in Kulturböden und Substraten.

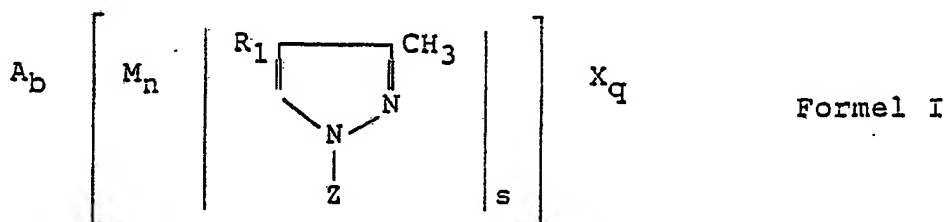
Um die Verluste an Ammoniumstickstoff infolge Nitrifikation zu reduzieren, somit auf der einen Seite die Ausnutzung des Düngemittelstickstoffs entscheidend zu verbessern, auf der anderen Seite die Nitratbelastung des Grund- und Oberflächenwassers zu minimieren, ist es üblich, dem Boden geeignete Stoffe zuzuführen, die eine Hemmung bzw. Regelung des Nitrifikationsprozesses bewirken.

Es ist bekannt, daß substituierte Pyrazole (US 3 494 757, DD 131 063, DD 133 088 und DE 4 018 395), komplexchemische Verbindungen (DD 230 523 und US 4 523 940) sowie Metallsalze des unsubstituierten Pyrazols (JA 72-47 182) als auch substituiertes Pyrazole (US 4 522 642) den Nitrifikationsprozeß hemmen. Über gleiche Eigenschaften verfügt Dicyandiamid (DE 2 531 962, JA 73-90 850, FR 1 232 366).

Weiterhin wurde angegeben, daß Wirkstoffkombinationen substituiertes Pyrazole und/oder deren Azoliumsalze sowie Dicyandiamid synergistisch bedingte Wirkungsverbesserungen bei der Verzögerung des Nitrifikationsprozesses induzieren (DD 222 471).

Ziel der Erfindung ist es, Wirkstoffkombinationen zu entwickeln, die eine verbesserte synergistische Wirkung hinsichtlich der Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation von Ammoniumstickstoff aufweisen und somit einen effektiveren Einsatz gegenüber Einzelverbindungen bzw. den bekannten Kombinationen gestatten.

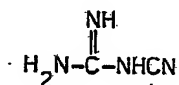
Es wurde gefunden, daß Wirkstoffkombinationen, bestehend aus mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei

- M mit  $n = 1$  und größer im Falle von Koordinationsverbindungen für diverse ein- und mehrwertige Metallionen, vorzugsweise für Erdalkali, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Cu, Cr, Mo und Al, steht, im Falle von Metallsalzen der substituierten Pyrazole jedoch mit  $n = 0$  zu negieren ist,
- A im Falle von Anionenkomplexen und Pyrazolaten das Gegenion, vorzugsweise Ammonium, Alkali und Erdalkali, bei Anionenkomplexen auch das 3-Methylpyrazoliumkation sein kann, im Falle von Metallsalzen zusätzlich für Fe und Al stehen kann, und  $b = 0$  bis 4 ist,
- X gleich oder verschieden sein kann und diverse ein- und mehrwertige anorganische bzw. organische Anionen wie beispielsweise Acetat, Nitrat, Sulfat, Halogenid, Thiocyanat mit  $q = 0$  bis 6 verkörpert,
- $R_1$  Wasserstoff, Methyl oder Halogen und
- Z Wasserstoff,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CNHNH}_2$  oder  $\text{CSNH}_2$  darstellt, im Fall der Pyrazolate jedoch vollkommen bedeutungslos wird,
- s Werte zwischen 1 und 6 ausweist

und Dicyandiamid entsprechend Formel II



Formel II

zu einer wesentlichen Verbesserung der Hemmung des Nitrifikationsprozesses führen.

Aus chemischer Sicht ist dieser Effekt insofern überraschend, als daß zu erwarten war, daß das im Verlaufe des DCD-Abbaus im Boden entstehende stärker basisch und somit nucleophilere Guanidin (RATHSACK: Landwirtschaftliche Forschung 7/1954/55 S. 116 ... 123) über Ligandenaustauschreaktionen alle dann über geringere Ligandeneigenschaften verfügenden, unterschiedlich substituierten Pyrazole aus ihrer Koordinationsphäre verdrängt und dadurch den

Residualeffekt negativ beeinflusst, was wiederum unter dieser Voraussetzung den höheren Aufwand für die Herstellung/Anwendung der Koordinationsverbindungen in der erfindungsgemäßen Kombination nicht mehr rechtfertigen würde. Diese verbesserte Nitrifikationshemmung der erfindungsgemäßen Kombination äußert sich in einer verlängerten Dauerwirkung und basiert eindeutig auf synergistischen Effekten. Diese synergistischen Wirkungsverbesserungen treten in einem Bereich der Mischungsverhältnisse beider Kombinationspartner von 1 : 1 bis 1 : 400, bevorzugt jedoch von 1 : 10 bis 1 : 100 (Verbindung Formel I : Dicyandiamid), auf.

Das Dicyandiamid verkörpert dabei den Synergisten zu den einzelnen Koordinationsverbindungen, wie es Ergebnisse unter Einbeziehung unterschiedlicher Strukturvarianten ausweisen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen haben demnach den Vorteil, daß sie sowohl gegenüber den Einzelverbindungen als auch gegenüber der bekannten Wirkstoffkombination substituierter Pyrazole mit DCD höhere Residualeffekte aufweisen und somit die Aufwandmenge bei verbesserter Dauerwirkung erheblich gesenkt werden kann. Daraus ergeben sich geringere Verfahrenskosten, eine geringere Belastung des ökologischen Systems und die Möglichkeit einer früheren Applikation der Stickstoffdüngemittel.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können im Gemisch mit oder gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, angewendet werden. Sie können außerdem in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates, z. B. in Wasser oder im Gemisch mit einem festen, vermahlenden oder granulierten Trägerstoff, zur Anwendung kommen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können auch gemeinsam mit anderen Agrochemikalien, wie z. B. Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie mit anderen agrotechnischen Maßnahmen appliziert werden.

Die Kombinationen werden zweckmäßig kurz vor, gleichzeitig oder kurz nach der Ausbringung der Düngemittel mit einer Aufwandmenge von 0,2 bis 50 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise 0,5 bis 20 kg/ha, ausgebracht.

Verwendet man sie zusammen mit einem festen oder flüssigen Dünger, so können sie mit 0,1 bis 50 Gewichtsprozenten, vorzugsweise jedoch 1 bis 30 Gewichtsprozenten, des Düngemittelstickstoffs verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung ohne diese einzuschränken.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige, speziell für die Kombination mit DCD-synthetisierte Verbindungen, deren nitrifikationshemmende Wirkung bereits in den Patenten DD 230 523 und DE 4 018 395 größtenteils beschrieben wurde.

Darauf aufbauend wurden einzelne Verbindungen zur Kombination mit Dicyandiamid ausgewählt, wobei es erklärtes Ziel dieser Erfindung war, anhand der nachfolgenden Beispiele (Tabellen 2 und 3) zu beweisen, daß unabhängig vom Strukturtyp des Metallkomplexes durch die Kombination mit Dicyandiamid eine synergistische Wirkungsverbesserung erreicht wird, die sich in einer erhöhten Residualwirkung widerspiegelt.

Tabelle 1

Nr. der Verbindung	Struktur	Hemmung in % bis zu den Tagen				
		14	28	42	56	70
1	$[\text{Zn}(\text{Y})_4]\text{Cl}_2$	100	94	100	76	71
2	$[\text{Zn}(\text{Y})_4]\text{SO}_4$	100	82	100	71	72
3	$[\text{Co}(\text{Y})_4]\text{SO}_4$	99	75	100	80	75
4	$[\text{Co}(\text{Y})_4]\text{Cl}_2$	100	93	100	84	78
5	$[\text{Ni}(\text{Y})_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$	100	81	100	81	80
6	$[\text{Ni}(\text{Y})_6](\text{BF}_4)_2$	99	100	100	68	65
7	$[\text{Zn}(\text{Y})_3\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$	94	93	92	88	79
8	$[(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{Y})_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{xH}_2\text{O}$	100	93	96	86	78
9	$[\text{Mn}(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$	100	93	100	78	79
10	$(\text{YH})_2[\text{ZnCl}_2(\text{NCS})_2]$	100	95	88	75	70
11	$[\text{Cu}(\text{Y})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{xH}_2\text{O}$	100	93	100	55	51
12	$[\text{Mg}(\text{Y})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$	100	94	100	84	71
13	$[\text{Mg}(\text{Y})_2]\text{SO}_4$	100	100	100	87	82
14	$[\text{Co}(\text{Y})_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$	83	90	84	77	75
15	$[\text{Co}(\text{Y})_2]\text{F}_2$	84	93	84	77	76
16	$[\text{Co}(\text{Y})_4](\text{SiF}_6)$	82	90	84	78	75
17	$[\text{Ni}(\text{Y})_6]\text{J}_2$	82	92	85	80	77
18	$[\text{Mg}(\text{Y})_6]\text{Cl}_2$	100	100	100	88	82
19	$\text{Ca}(\text{L})_2$	98	93	84	79	69
20	$\text{NaL}$	99	97	80	75	70
21	$[\text{Mg}(\text{K})_2](\text{NO}_3)_2$	100	100	98	82	78
22	$[\text{Cu}(\text{G})_2]\text{Cl}_2$	99	99	99	88	55
23	$[\text{Cu}(\text{G})]\text{Cl}_2$	99	99	99	91	65
24	$[\text{Zn}(\text{G})_2]\text{Cl}_2$	99	99	99	88	61
25	$[\text{Ni}(\text{G})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	100	99	85	39

Y 3-Methylpyrazol

L 3-Methylpyrazolation

K 1-Carbamoyl-3-methylpyrazol

G 1-Guanyl-3-methylpyrazol



Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Kombinationen der Verbindung 18 (Tabelle 1) und des Dicyandiamids wurden einem sandigen Lehm Boden in Mischungsverhältnissen 1 : 1 bis 1 : 400 in unterschiedlichen absoluten Wirkstoffkonzentrationen zugegeben. Zum Vergleich wurden Konzentrationsreihen der Verbindung 18 (0,3 - 1,5 ppm) und des Dicyandiamids (8 - 20 ppm) herangezogen. Gleichzeitig erfolgte eine Stickstoffgabe von 20 mg N/100 g Boden in Form von Harnstoff.

Nach Befeuchten des Bodens auf 50 % der maximalen Wasserkapazität wurde dieser bei 20 °C inkubiert und der gebildete Nitrat- bzw. Nitritstickstoff nach 14, 28, 42, 56 und 70 Tagen bestimmt.

Die ausgewiesene Hemmung der Nitrifikation in Prozent berechnet sich wie folgt:

$$\% \text{ Hemmung} = \frac{a - b}{a - c} \cdot 100$$

- a Nitrit- und Nitratgehalt der Kontrolle
- b Nitrit- und Nitratgehalt der Probe mit Wirkstoff
- c Nitrit- und Nitratgehalt des verwendeten Bodens

Tabelle 2

Residualwirkung von Verbindung 18, des Dicyandiamids bzw. deren Kombinationen

Verbindung 18 (ppm)	Dicyandiamid (ppm)	Mischungsver- hältnis	% Hemmung zu den Tagen			
			28	42	56	70
0,3	-	-	50	20	0	0
0,5	-	-	80	50	18	3
0,8	-	-	93	87	55	45
1,2	-	-	100	94	67	63
1,5	-	-	100	100	93	80
-	8	-	51	15	0	0
-	10	-	63	30	10	0
-	12	-	70	45	21	0
-	16	-	82	53	30	3
-	20	-	85	60	35	10
0,5	0,5	1 : 1	80	62	51	40
0,5	5	1 : 10	85	75	62	53
0,25	5	1 : 20	74	51	31	4
0,20	16	1 : 80	88	71	53	45
0,10	10	1 : 100	78	63	44	31
0,06	12	1 : 200	75	61	45	28
0,056	20	1 : 360	71	55	48	35
0,025	16	1 : 400	73	68	51	40

Wie die Tabelle 2 ausweist, wird durch die Kombination von Verbindung 18 mit Dicyandiamid im gesamten Mischungsbereich in Abhängigkeit von der absoluten Wirkstoffkonzentration eine verlängerte Residualwirkung erzielt. Dabei ist unter Berücksichtigung der absoluten Konzentration der Kombinationspartner die günstigste Wirkungsverbesserung bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 10 bis 1 : 100 gegeben.

In den folgenden Beispielen wurden deshalb die Mischungsverhältnisse 1 : 25, 1 : 50 und 1 : 75 gewählt.

Beispiel 2

Die Verbindungen 9, 10, 18, 19 und 21 (Tabelle 1) wurden mit Dicyandiamid in den Mischungsverhältnissen 1 : 25, 1 : 50 und 1 : 75 kombiniert und die Residualwirkung im Vergleich zu den reinen Wirkstoffen ermittelt.

Dazu wurden die Wirkstoffe und Kombinationen mit einem lehmigen Sandboden in den zu der Tabelle 3 angegebenen Mischungsverhältnissen sowie den absoluten Wirkstoffkonzentrationen vermischt.

Als N-Quelle diente Gülle (20 mg Gesamt-N/100 g Boden). Die Versuchsdurchführung und Berechnung der prozentualen Hemmung erfolgte analog Beispiel 1.

Tabelle 3

Residualwirkung verschiedener Metallkomplexe, Metallpyrazolate und des Dicyandiamids sowie der entsprechenden Kombinationen dieser Verbindungen mit Dicyandiamid im Vergleich zu 3-Methylpyrazol

Substanz/ Kombination	ppm	% Hemmung zu den Tagen				
		14	28	42	56	70
Verbindung 9	0,5	78	48	25	0	0
1 : 25	10	94	92	87	70	40
1 : 50	10	96	93	88	72	41
1 : 75	10	96	93	88	75	38
Verbindung 10	0,5	77	51	30	0	0
1 : 25	10	98	97	88	74	42
1 : 50	10	100	93	85	68	38
1 : 75	10	97	95	85	68	35
Verbindung 18	0,5	85	53	35	0	0
1 : 25	10	98	96	93	82	45
1 : 50	10	98	92	88	78	42
1 : 75	10	97	94	90	78	43
Verbindung 19	0,5	94	66	23	13	0
1 : 25	10	98	92	90	75	47
1 : 50	10	99	96	92	78	52
1 : 75	10	97	91	90	69	44
Verbindung 21	0,5	96	91	45	23	10
1 : 25	10	98	92	89	72	46
1 : 50	10	97	90	89	77	48
1 : 75	10	97	91	86	73	45
Dicyandiamid	10	86	78	37	0	0
	15	98	94	71	33	0
	20	100	100	83	72	48
3-Methylpyrazol	0,5	76	55	21	0	0
1 : 25	10	94	92	78	61	30
1 : 50	10	96	95	82	62	33
1 : 75	10	95	92	88	58	29

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Wirkstoffkombinationen in den angegebenen Mischungsverhältnissen zu einer wesentlichen Wirkungsverbesserung sowohl im Vergleich zu den Einzelkomponenten als auch zu der bekannten Wirkstoffkombination 3-Methylpyrazol/DCD führen.

### Beispiel 3

Als Kombinationspartner für DCD wurde die Verbindung 24 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen wurden in den der Tabelle 4 zu entnehmenden Mischungsverhältnissen und Konzentrationen gemeinsam mit Harnstoff als N-Quelle einem schwarzerdeähnlichen sandigen Lehm Boden zugesetzt, auf 50 % der maximalen Wasserkapazität befeuchtet und innig vermischt. Die Höhe der N-Gabe betrug 20 mg N/100 g Boden. Die innig vermischten Bodenproben wurden in Plasteflaschen gefüllt, verschlossen, bei 20 °C inkubiert und der zeitliche Verlauf der Nitrit- und Nitratbildung sowie der Ammoniumstickstoffabnahme verfolgt.

Als Kontrolle diente der gleiche Versuchsansatz ohne Mittelzugabe. Die Probenahme wurde entsprechend der Hemmwirkung variabel gestaltet.

Nach logarithmischer Transformation der Summe von Nitrit- und Nitratgehalt sowie der Inkubationszeit in Tagen wurden die Meßwerte der einzelnen Kombinationspartner bzw. Mischungsverhältnisse mittels linearer Regression verrechnet und der  $T_{50}$ -Wert bestimmt, der die Zeit in Tagen darstellt, nach der 50 % des Düngemittelstickstoffs im Boden nitrifiziert wurden.

Tabelle 4

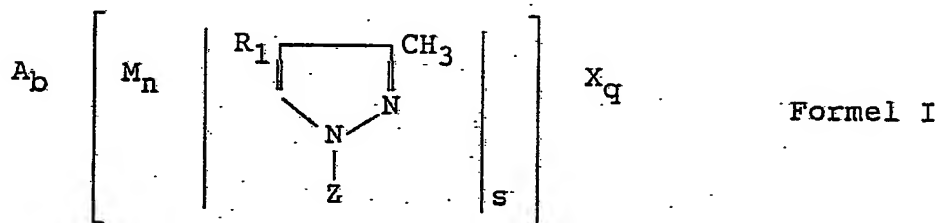
Prozentuale Wirkstoffeinsparung bzw. Wirkungsverbesserung gegenüber den nach dem Äquivalenzmodell berechneten Werten

Mischungs- verhältnis	Konzentration der Kombinationen	Dosiseinspa- rung	Wirkungsver- besserung
Vbdg. 24: DCD	(ppm)	%	(Tage)
0,2 : 99,8	22,55	0	0
0,2 : 99,8	45,1	70	7,4
2 : 98	12,75	89	25,0
2 : 98	25,5	78	11,0
15 : 85	2,95	62	23,0
15 : 85	5,9	86	20,0

Sowohl Tabelle 4, aber besonders Tabelle 3 verdeutlichen, daß die Wirkstoffkombination von Koordinationsverbindungen, insbesondere des 1-Guanyl-3-methylpyrazols mit DCD, im Vergleich zu der bekannten Lösung gemäß DD 222471 zu einer erheblichen Wirkungsverbesserung über den gesamten Bereich der Mischungsverhältnisse führt.

Patentansprüche

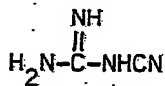
1. Wirkstoffkombination zur Hemmung bzw. Regelung der Nitrifikation in Kulturböden und Substraten dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei

- M mit  $n = 1$  und größer im Falle von Koordinationsverbindungen für diverse ein- und mehrwertige Metallionen, vorzugsweise für Erdalkali, Fe, Zn, Ni, Co, Mn, Cu, Cr, Mo und Al steht, im Falle von Metallsalzen der substituierten Pyrazole jedoch mit  $n = 0$  zu negieren ist,
- A im Falle von Anionenkomplexen und Pyrazolaten das Gegenion, vorzugsweise Ammonium, Alkali und Erdalkali, bei Anionenkomplexen auch das 3-Methylpyrazoliumkation sein kann, im Falle von Metallsalzen zusätzlich für Fe und Al stehen kann, und  $b = 0$  bis 4 ist,
- X gleich oder verschieden sein kann und diverse ein- und mehrwertige anorganische bzw. organische Anionen wie beispielsweise Acetat, Nitrat, Sulfat, Halogenid, Thiocyanat mit  $q = 0$  bis 6 verkörpert,
- $R_1$  Wasserstoff, Methyl oder Halogen und
- Z Wasserstoff,  $CONH_2$ ,  $CNHNH_2$  oder  $CSNH_2$  darstellt, im Fall der Pyrazolate jedoch vollkommen bedeutungslos ist,
- s Werte zwischen 1 und 6 ausweist

und Dicyandiamid entsprechend Formel II



Formel II

in Mischungsverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 400, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 100, enthalten.

2. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe im Gemisch oder gemeinsam mit festen oder flüssigen mineralischen oder organischen Düngemitteln, die Harnstoff und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumstickstoff enthalten, in Form eines festen oder flüssigen Konzentrates oder im Gemisch mit einem festen vermahlenden oder granulierten Trägerstoff zur Anwendung kommt.
3. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor, mit oder nach der Düngerapplikation zur Anwendung kommt.
4. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie gemeinsam mit anderen Agrochemikalien und/oder agrotechnischen Maßnahmen zur Anwendung kommt.
5. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Aufwandmenge von 0,2 bis 50 kg Wirkstoff pro Hektar, vorzugsweise 0,5 bis 20 kg pro Hektar, appliziert wird.
6. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Düngemitteln in Mengen von 0,1 bis 50 Gewichtsprozenten, vorzugsweise jedoch 1 bis 30 Gewichtsprozenten, des Düngemittelstickstoffs beigefügt wird.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 93/00305

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C05G3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C05G; C05C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A, 4 523 940 (ARNDT ET AL.) 18 June 1985 (cited in the application) see claims 1-45 see column 1, line 63 - column 2, line 61	1-6
A	DE, A, 4 018 395 (STICKSTOFFWERKE AG) 20 February 1992 (cited in the application) see claim see page 2, line 44 - page 3, line 26	1-6
A	EP,A,0 289 757 (SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT) 9 November 1988 see claims 1,2,4,6-8 see page 2, line 31 - page 3, line 19	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 1993 (02.07.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

DE 9300305  
SA 72080

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

02/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4523940	18-06-85	AU-A- 4378085	02-01-86
		DE-A- 3586831	24-12-92
		EP-A, B 0166421	02-01-86
		JP-A- 61017487	25-01-86
-----			
DE-A-4018395	20-02-92	None	
-----			
EP-A-0289757	09-11-88	DE-A- 3714729	10-11-88
		AU-B- 600120	02-08-90
		AU-A- 1463888	03-11-88
		JP-A- 63282184	18-11-88
		SU-A- 1650005	15-05-91
		ZA-A- 8802899	27-10-88
-----			

EPO FORM P0179

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

**I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS** (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C05G3/08

**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C05G ; C05C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>**

Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	US,A,4 523 940 (ARNDT ET AL.) 18. Juni 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-45 siehe Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 61 ---	1-6
A	DE,A,4 018 395 (STICKSTOFFWERKE AG) 20. Februar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch siehe Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 26 --- -/-	1-6

<sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 02.JULI 1993	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20.07.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten RODRIGUEZ FONTAO M.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 289 757 (SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT) 9. November 1988 siehe Ansprüche 1,2,4,6-8 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 19 -----	1-6

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 9300305  
SA 72080

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4523940	18-06-85	AU-A- 4378085	02-01-86
		DE-A- 3586831	24-12-92
		EP-A, B 0166421	02-01-86
		JP-A- 61017487	25-01-86
-----			
DE-A-4018395	20-02-92	Keine	
-----			
EP-A-0289757	09-11-88	DE-A- 3714729	10-11-88
		AU-B- 600120	02-08-90
		AU-A- 1463888	03-11-88
		JP-A- 63282184	18-11-88
		SU-A- 1650005	15-05-91
		ZA-A- 8802899	27-10-88
-----			

EPO FORM PWT3

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82